

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Juli 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/061445 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/407

[DE/US]; 5032 Oakmont Drive, Anderson, SC 29622 (US). HEIMANN, Detlef [DE/DE]; Untere Bergstr. 2, 70839 Gerlingen (DE). WAHL, Thomas [DE/DE]; Maximilianstr. 40/42, 75172 Pforzheim (DE). WALDROP, James, Richard [US/US]; 1015 Traynum Road, Belton, SC 29627 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003799

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2003 (17.11.2003)(74) Gemeinsamer Vertreter: ROBERT BOSCH GMBH;
Postfach 30 03 30, 70442 Stuttgart (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 849.0 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

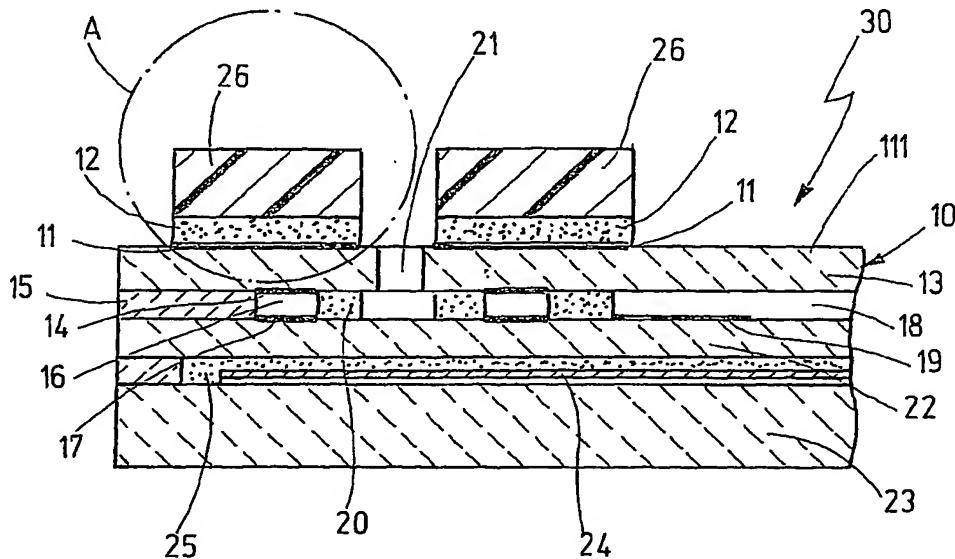
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Jens

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: PROBE

(54) Bezeichnung: MESSFÜHLER



(57) Abstract: The invention relates to probe for determining a physical property of a gas to be measured, particularly for determining the concentration of oxygen or pollutants in the exhaust gas of internal combustion engines. Said probe comprises a sensor element (30), which can be exposed to the gas to be measured and which is at least partially covered by a protective layer (26) that protects against destructive constituents contained in the gas to be measured. The aim of the invention is to obtain a contamination protection, particularly against both silicon and phosphorous compounds, that can be economically produced with regard to manufacturing. To this end, the protective layer (26) is comprised of highly active γ - or δ -aluminum oxide (Al_2O_3) with additions of compounds of the alkali metal group, alkaline earth metal group, IV B subgroup or lanthanide group.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Meßfühler zur Bestimmung einer physikalischen Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, angegeben, der ein dem Meßgas aussetzbares, mit einer gegen schädliche Bestandteile im Meßgas schützenden Schutzschicht (26) zumindest teilweise überzogenes Sensorelement (30) aufweist. Zur Erzielung eines fertigungstechnisch kostengünstig herstellbaren "Vergiftungsschutzes", insbesondere gegen Silizium- und Phosphorverbindungen, besteht die Schutzschicht (26) aus hochaktivem γ - oder δ -Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetallgruppe, Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder Lanthanidgruppe.

5

Meßfühler

10

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Meßfühler zur Bestimmung einer physikalischen Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere 15 zur Bestimmung der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei Meßfühlern, die dem Abgas von Brennkraftmaschinen 20 ausgesetzt sind, bilden sich während des Fahrbetriebs infolge von Verbrennungsrückständen und im Abgas enthaltener Verbindungen, wie Schwermetalle, z.B. Blei, Mangan, Zink, Kadmium, Magnesium, Cer, Phosphor, Silizium, die aus Additiven oder Restverunreinigungen in den Kraftstoffen, 25 Schmierölen und in Dichtungen der Brennkraftmaschine herrühren, Ablagerungen auf dem Sensorelement, die langfristig zu einer Verglasung oder Verstopfung der Diffusionsbarriere und Schutzschichten bzw. zu einer Vergiftung, d.h. eine Passivierung der katalytischen 30 Aktivität, der Elektroden des Sensorelements führen. Die sog. Vergiftung des Meßfühlers stört die Funktion des Sensorelements, da die vorzugsweise aus Platin oder Platinlegierungen bestehenden Elektroden ihre katalytische Funktion verlieren.

Um dieser sog. Sondenvergiftung durch Bleirückstände zu begegnen ist bei einem bekannten Meßfühler dieser Art (EP 0 159 905 B1) die äußere Elektrode des Sensorelements mit einem Schutzbelag aus einem hitzebeständigen Metalloxid 5 beschichtet, in dem bleieinfangende, stabile Metalle aus der Gruppe Platin, Ruthenium, Palladium, Nickel, Gold und Legierungen derselben gleichmäßig verteilt sind.

Vorteile der Erfindung

10

Der erfindungsgemäße Meßfühler mit den Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß die neuartige Schutzschicht äußerst wirkungsvoll eine "Vergiftung" der Elektroden des Meßfühlers durch Silizium- und Phosphorverbindungen sowie

15 andere partikel- und gasförmige schädliche Bestandteile im Meßgas verhindert und fertigungstechnisch kostengünstig hergestellt werden kann. Durch ihre extreme Porösität kann die Schutzschicht in großer Schichtdicke, z.B. größer als 250µm, aufgebracht werden, was ihre Effektivität gegen 20 Schadstoffe erhöht, ohne daß die Funktionseigenschaften des Sensorelements beeinträchtigt werden. Die zugesetzten Feststoffe der Schutzschicht können z.B. als Oxide, Carbonate, Acetate oder Nitrate von Ca, Al, La, Mg, Li, Ti, Zr eingebracht werden. Der erfindungsgemäße Meßfühler kann 25 als Fingersonde oder auch als Planarsonde ausgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Schutzschicht auf dem Sensorelement des Meßfühlers gemäß Anspruch 5 hat den Vorteil, daß die Viskosität und der 30 Feststoffgehalt der wasserbasiert zubereiteten, vergießbaren Masse (Schlicker) oder verstreichbaren, teigartigen Masse (Paste) für das jeweils gewählte Auftragungsverfahren optimiert werden kann. Als anorganische Binder wird bevorzugt Aluminium-Nitrat oder ein Aluminium-Hydroxid-Gel und als 35 organischer Binder bevorzugt wasserlösliche Polymere, z.B.

PVP (Polyvinylpyrolidon), Hydroxyethylcellulose, Tylose oder Zaponlack, oder wasserdispergierbare Polymere, z.B. Polyvinylalkohole (PVA) oder Polyvinylacetate (PVAe), zugesetzt. Durch die Wahl des Auftragungsverfahren sowie des 5 Trocknungs- und Ausbrennprofils wird die gewünschte Schichtdicke, Schichtporösität, Schichthaftung und die Schichtstabilität der Schutzschicht bestimmt.

Die Haftung der Schutzschicht auf dem Sensorelement und die 10 Haltbarkeit der Schutzschicht kann prinzipiell durch eine hohe Ausbrenntemperatur beim Fertigungsverfahren verbessert werden. Allerdings ist dabei ein Verlust der Aktivität der Schutzschicht in Kauf zu nehmen. Zur Erzielung einer vorteilhaft großen Schichthaftung bei einer niedrigen 15 Einbrenntemperatur, die keine Beeinträchtigung der Schutzfunktion der Schutzschicht bewirkt, wird gemäß weiteren Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Oberfläche des Senorelements vor Auftragen der Schutzschicht entsprechend vorbereitet.

20

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement mit einem umlaufenden Rahmen auf dem Schutzbelag gefertigt und gesintert und die Masse in den Rahmen eingedrückt, z.B. im Siebdruckverfahren, eingestrichen 25 oder eingetropt. Der Rahmen wird vorzugsweise aus dichtsinterndem Zirkoniumoxid (ZrO_2) hergestellt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement noch zusätzlich zu dem umlaufenden Rahmen 30 mit innerhalb des Rahmens von der Oberfläche des Schutzbelags abstehenden Pfeilern hergestellt und gesintert. Die Pfeiler werden dabei vorzugsweise aus dem gleichen Material wie der Schutzbelag gefertigt. Die Pfeiler bewirken eine höhere 35 Stabilität sowie eine mechanische Verankerung der Schutzschicht auf dem Schutzbelag des Sensorelements.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement mit einer den Schutzbeflag überziehenden, sehr porösen Haftsicht gefertigt und gesintert und die

5 Masse auf die Haftsicht aufgedruckt, aufgestrichen, aufgerollt oder aufgetropft. Als Material für die sehr poröse Schutzsicht wird vorzugsweise Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit einem gegenüber dem Schutzbeflag wesentlich größerem Anteil an Aluminiumoxid (Al_2O_3) und einem gegenüber dem Schutzbeflag

10 größeren Anteil eines Porenbildners verwendet. Die Schutzsicht dringt bei ihrem Aufbringen auf die Haftsicht wegen der großen Porosität der Haftsicht in diese ein und wird durch den anschließenden Trocknungs- und Ausbrennprozeß mechanisch in der Haftsicht und damit am Sensorelement fest

15 verankert.

Durch die in den weiteren Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Anspruch 1 angegeben Verfahrens möglich.

20

Zeichnung

Die Erfindung ist anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen in der nachfolgenden Beschreibung näher

25 erläutert. Es zeigen jeweils in schematischer Darstellung:

Fig. 1 ausschnittweise einen Längsschnitt eines Sensorelements eines Meßfühlers,

Fig. 2 jeweils eine vergrößerte Darstellung des

30 bis 4 Ausschnitts A in Fig. 1 mit einem Ausführungsbeispiel für die Vorbehandlung des Elektroden-Schutzbeflags im Meßföhler gemäß Fig. 1.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Das in Fig. 1 ausschnittweise im Längsschnitt schematisiert dargestellte Sensorelement 30 für einen z.B. als planare Breitband-Lambdasonde ausgebildeten Meßfühler zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen ist im Aufbau und in der Wirkungsweise bekannt und beispielsweise in der DE 199 41 051 A1 detailliert beschrieben. Es weist einen aus einem Folienverbund bestehenden Keramikkörper 10 auf, auf dessen Oberfläche eine äußere Elektrode 11 angeordnet ist, die wiederum von einem porösen Schutzbelaug 12 bedeckt ist. Der poröse Schutzbelaug 12 besteht aus einem Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit einem geringen Anteil von Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die äußere Elektrode 11 ist auf eine erste als Folie ausgeführte Festelektrolytschicht 13 aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid (ZrO_2) aufgedruckt und mit einer auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 13 verlaufenden Leiterbahn 111 zum Anlegen eines Spannungspotentials verbunden. Auf die Unterseite der Festelektrolytschicht 13 ist eine innere Elektrode 14 der äußeren Elektrode 11 gegenüberliegend aufgedruckt. Beide Elektroden 11, 14 bestehen aus Platin oder einer Platinlegierung. Auf die Unterseite der ersten Festelektrolytschicht 13 ist eine ebenfalls als Folie ausgeführte zweite Festelektrolytschicht 15 mittels Siebdruck eines pastösen, keramischen Materials aufgedruckt. In dieser zweiten Festelektrolytschicht 15 sind in bekannter Weise ein Meßgasraum 16, in dem die innere Elektrode 14 zusammen mit einer Meßelektrode 17 angeordnet ist, und ein Referenzgaskanal 18 in dem eine Referenzelektrode 19 angeordnet ist, ausgebildet. Der Referenzgaskanal 18 ist mit einem Referenzgas, z.B. Umgebungsluft, beaufschlagt, während der Meßgasraum 16 über eine Diffusionsbarriere 20 und eine in die erste Festelektrolytschicht 13 eingebrachte, der Diffusionsbarriere 20 vorgeordnete Bohrung 21 dem Abgas der

Brennkraftmaschine aussetzbar ist. Meßelektrode 17 und Referenzelekrode 19 sowie die Diffusionsbarriere 20 sind auf einer dritten Festelektrolytschicht 22, die ebenfalls als keramische Folie ausgeführt ist, aufgedruckt. Die dritte 5 Festelektrolytschicht 22 ist mit einer Trägerschicht 23 zusammenlaminiert, die ebenfalls aus einem Festelektrolyten bestehen kann. Auf der der dritten Festelektrolytschicht 22 zugekehrten Oberfläche der Trägerschicht 23 ist ein Widerstandsheizer 24 angeordnet, der in einer Isolierung 25 10 z.B. aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) eingebettet ist. Das so aufgebaute Sensorelement 30 wird in ein Gehäuse des Meßfühlers gasdicht eingesetzt und über Anschlußleitungen mit einem Anschlußstecker zum Anschließen eines Steuergeräts verbunden. Der vollständige Aufbau des Meßfühlers mit in dem 15 Gehäuse integriertem Sensorelement ist in der DE 197 41 203 C2 beschrieben.

Zur Verhinderung einer "Vergiftung" des Sensorelements 30 durch im Abgas enthaltene Rückstände und schädliche 20 partikelförmige oder gasförmige Bestandteile, insbesondere Silizium- und Phosphorverbindungen, ist das Sensorelement mit einer Schutzschicht 26 überzogen, die den porösen Schutzbelaug 12 bedeckt und, ebenso wie die äußere Elektrode 11 und der poröse Schutzbelaug 12, im Bereich der Bohrung 21 in der 25 ersten Festelektrolytschicht 13 ausgespart ist. Die Schutzschicht 26 besteht aus hochaktivem γ - oder δ -Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetallgruppe, Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder Lanthanidgruppe und weist eine große Porosität und eine 30 große Schichtdicke von z.B. $> 250\mu m$ auf. Die Zusätze sind Oxide, Carbonate, Acetate oder Niträte der genannten Elemente, z.B. Lithiumoxid.

Die Schutzschicht 26 auf dem Sensorelement 30 des Meßfühlers wird wie folgt hergestellt:

Die genannten Komponenten der Schutzschicht 26, also

5 Aluminiumoxid als feinteiliges, voluminöses Pulver und die Zusätze, z.B. ein Erdalkalioxid, werden mit Anteilen eines organischen und anorganischen Binders und eines Porenbildners wasserbasiert zu einer vergießbaren Masse (Schlicker) oder einer verstreichbaren, teigartigen Masse (Paste) zubereitet.

10 Die Viskosität (500 - 6000mPas) und der Feststoffgehalt (35Gew-% oder weniger) der Masse wird an die Art des nachfolgenden Auftragungsverfahrens bzw. der gewünschten Schichtdicke der Schutzschicht 26 angepaßt. Die so zubereitete Masse wird auf den Schutzbelaug 12 des

15 Sensorelements 30 aufgetragen. Das Auftragen kann durch Tauchen, Rollen Sprühen, Streichen, Tropfen oder Drucken vorgenommen werden. Bei einem fingerförmigen Sensorelement bietet sich vorteilhaft das Tauch-, Roll- oder Sprühverfahren an, bei einem planaren Sensorelement 30, wie es in Fig. 1

20 dargestellt ist, das Tauch-, Streich-, Tropf- oder Druckverfahren. Nach Aufbringen der Masse wird das Sensorelement 30 einer Temperatur zwischen 20°C (Raumtemperatur) und 180°C ausgesetzt, wodurch die aufgetragene Masse trocknet. Anschließend wird das

25 Sensorelement 30 einer Temperatur zwischen 450°C und 1150°C ausgesetzt, wodurch die Binder- und Porenbildneranteile ausbrennen und die Schutzschicht 26 an den Schutzbelaug 12 ansintert. Die Wahl des Auftragungsverfahrens und das gewählte Trocknungs- und Ausbrennprofil sind bestimmd für

30 die Schichtdicke, die Schichtporösität und die Schichthaftung bzw. Schichtstabilität der so hergestellten Schutzschicht 26.

Prinzipiell kann durch Erhöhung der Einbrenntemperatur die Schichthaftung verbessert werden, wobei allerdings ein

35 Verlust der Aktivität der Schutzschicht 26 in Kauf genommen

werden muß. Zur Erzielung einer großen Schichthaftung bei einer akzeptablen Einbrenntemperatur, die keine Beeinträchtigung der Wirksamkeit der Schutzschicht 26 herbeiführt, wird vor Auftragen der vorstehend beschrieben 5 zubereiteten Masse auf das Sensorelement 30 die Oberfläche des Schutzbelags 26 geeignet vorbereitet.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Ausschnitt des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 mit einem umlaufenden Rahmen 27, 10 der vorzugsweise aus einer dichtsinternden Zirkoniumoxid-Paste besteht, hergestellt und gesintert. Anschließend wird dann die wie vorstehend beschrieben zubereitete Masse für die Schutzschicht 26 in den Rahmen 27 eingedrückt, eingestrichen oder eingetroppft und dann anschließend das Sensorelement 30 15 wie beschrieben behandelt.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Ausführungsbeispiel des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 zusätzlich mit innerhalb des Rahmens 27 von der Oberfläche des Schutzbelags 20 12 abstehenden Pfeilern 28 hergestellt und gesintert. Die Pfeiler 28 werden aus dem gleichen Material gefertigt wie der Schutzbelag 12. Nunmehr wird wiederum in den Rahmen 27 hinein die Masse eingedrückt, eingestrichen oder eingetroppft und anschließend das Sensorelement 30 wie beschrieben behandelt.

25

Bei dem in Fig. 4 dargestellten Ausführungsbeispiel des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 mit einer Haftschicht 29, die auf den porösen Schutzbelag 12 30 aufgebracht ist gefertigt und gesintert. Die Haftschicht 29 besteht in gleicher Weise wie der poröse Schutzbelag 12 aus Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit Anteilen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie einem Porenbildneranteil, wobei jedoch der Porenbildneranteil wesentlich erhöht und der Aluminiumoxid-Anteil größer bemessen wird. Durch den erhöhen Anteil an 35 Porenbildner ist die fertig gesinterte Haftschicht 29 extrem

porös. Auf dieser porösen Haftsicht wird die wie vorstehend beschrieben zubereitete Masse für die Schutzschicht 26 aufgedruckt, aufgestrichen oder aufgetropft und dann das Sensorelement 30 wie vorstehend beschrieben behandelt. Beim

5 Aufbringen der Masse auf die Haftsicht 29 dringt diese in die poröse Haftsicht 29 ein und die Schutzschicht 26 wird beim Trocknen und Sintern mechanisch in der Haftsicht 29 fest verankert.

10 Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Schutzschicht 26 ist nicht auf ein planares Sensorelement 30, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, beschränkt. Sie kann in gleicher Weise bei sog. Fingersonden aufgebracht werden, die beispielsweise als stöchiometrische oder Nernst'sche Lambdasonden bekannt sind.

Ansprüche

1. Meßfühler zur Bestimmung einer physikalischen
10 Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere zur Bestimmung
der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas
von Brennkraftmaschinen, mit einem dem Meßgas
aussetzbaren Sensorelement (30), das mit einer gegen
schädliche Bestandteile im Meßgas schützenden
15 Schutzschicht (26) zumindest teilweise überzogen ist,
dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (26) aus
hochaktivem γ - oder δ -Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit Zusätzen
von Verbindungen der Alkalimetallgruppe,
Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder
20 Lanthanidgruppe besteht.
2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Zusätze Oxide, Carbonate, Acetate oder Nitrates
dieser Elemente sind.
25
3. Meßfühler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (26) extrem porös
ist und eine große Schichtdicke aufweist, die
vorzugsweise größer als $250\mu m$ ist.
30
4. Meßfühler nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) einen
Keramikkörper (10) aus Festelektrolytschichten (13, 15,
22, 23), eine auf der Oberfläche des Keramikkörpers (10)

angeordnete äußere Elektrode (11) und einen die Elektrode (11) überziehenden, porösen Schutzbelag (12) aufweist und daß die Schutzschicht (26) den Schutzbelag (12) überdeckt.

5

5. Verfahren zur Herstellung der Schutzschicht auf dem Sensorelement des Meßföhlers nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der Schutzschicht (26) mit Anteilen eines organischen und eines anorganischen Binders und eines Porenbildners wasserbasiert zu einer vergießbaren oder verstreichbaren Masse zubereitet werden, daß die Masse durch Tauchen, Rollen Sprühen, Streichen, Tropfen oder Drucken auf das Sensorelement (30) aufgetragen wird und daß das Sensorelement (30) zum Trocknen der aufgetragenen Masse einer Temperatur zwischen 20°C und 180°C und anschließend zum Ausbrennen der Binder- und Porenbildneranteile und Ansintern der Masse einer Temperatur zwischen 150°C und 1150°C ausgesetzt wird.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganischer Binder Aluminiumnitrat oder ein Aluminium-Hydroxid-Gel und als organischer Binder ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer zugesetzt wird.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit einem umlaufenden Rahmen (27), vorzugsweise aus dichtsinterndem Zirkoniumoxid (ZrO_2), auf dem Schutzbelag (12) gefertigt und gesintert wird und daß die Masse in den Rahmen (27) eingedrückt, eingestrichen oder eingetropt wird.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit innerhalb des Rahmens (27) von der Oberfläche des Schutzbelaags (12) abstehenden Pfeilern (28), die vorzugsweise aus dem gleichen Material wie der Schutzbelaag (12) bestehen, hergestellt und gesintert wird.

5

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit einer den Schutzbelaag (12) überziehenden, porösen Haftschicht (29) gefertigt und gesintert wird, deren Porosität wesentlich größer ist als die des Schutzbelaags (12), und daß die Masse auf die Haftschicht (29) aufgedruckt, aufgestrichen, aufgerollt oder aufgetropft wird.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den Schutzbelaag (12) Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit einem geringen Anteil von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und als Material für die Haftschicht Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit einem wesentlich größeren Anteil an Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet und dem Haftschichtmaterial ein gegenüber dem Schutzbelaagmaterial wesentlich größerer Anteil eines Porenbildners zugesetzt wird.

20

25

1 / 1

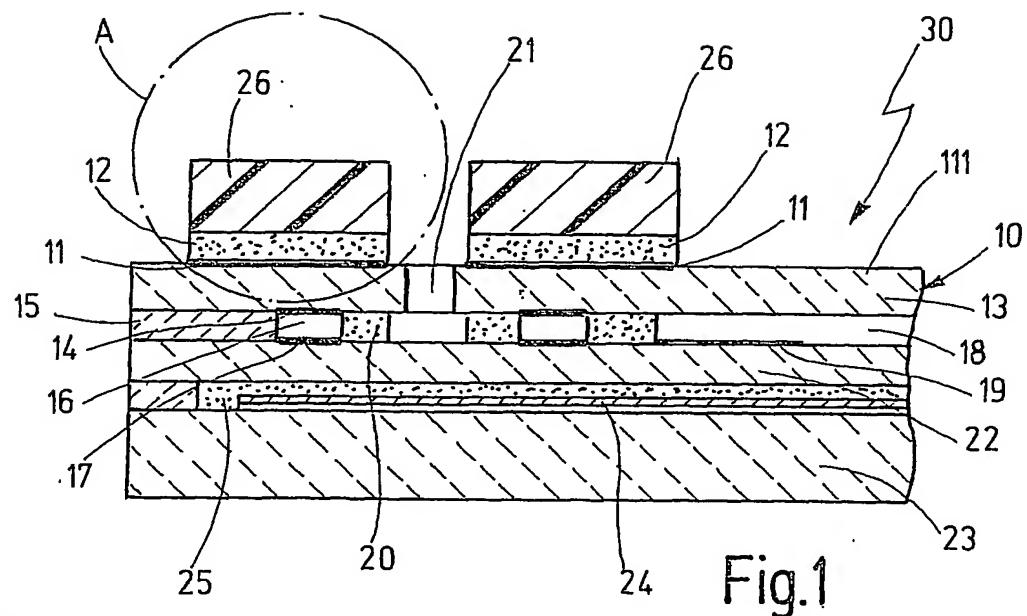


Fig. 1

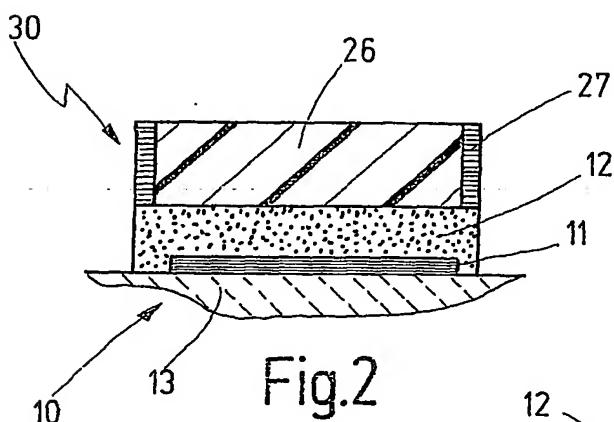


Fig. 2

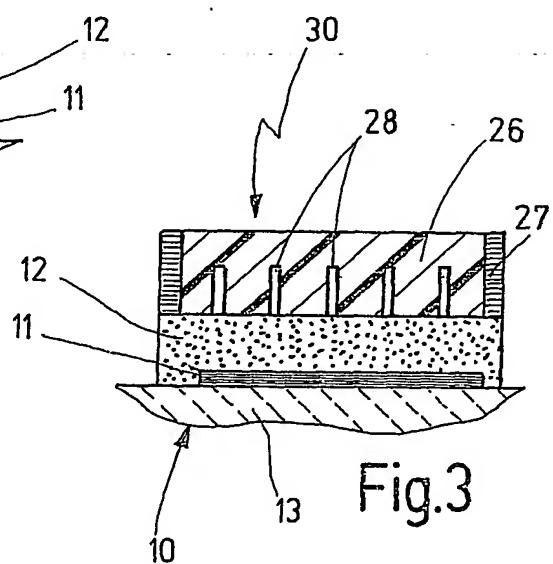


Fig. 3

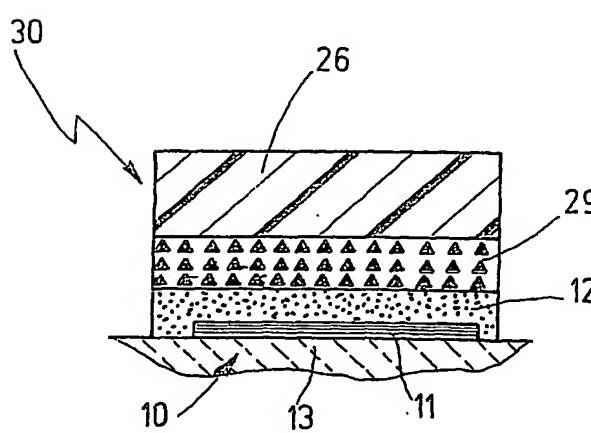


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
/DE 03/03799A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/407

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 215 488 A (DELPHI TECH INC) 19 June 2002 (2002-06-19) paragraphs '0007!, '0008!, '0013!, '0014!, '0030!-'0034!, '0039!-'0042!	1,2,4
A		3,5-10
X	US 5 271 821 A (OGASAWARA TAKAYUKI ET AL) 21 December 1993 (1993-12-21) column 2, line 33 - line 41 column 2, line 60 -column 3, line 3 column 3, line 48 -column 4, line 5 column 5, line 33 - line 35 column 6, line 8 - line 16 column 8, line 66 -column 9, line 11 figure 3	1-4
A		5-10
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 March 2004

Date of mailing of the International search report

31/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stussi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/03799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 6 630 062 B1 (ANDERSON CONRAD HARRY ET AL) 7 October 2003 (2003-10-07) column 3, line 20 – line 60 column 4, line 19 – line 61 -----	1-4
P, X	DE 102 56 476 A (DENSO CORP) 17 July 2003 (2003-07-17) paragraphs '0004!, '0019!, '0022!, '0039!, '0055!, '0087!, '0096!, '0104!–'0114!, '0131!–'0134! -----	1, 2, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/03799

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1215488	A	19-06-2002	US EP	2002104765 A1 1215488 A2		08-08-2002 19-06-2002
US 5271821	A	21-12-1993	DE DE EP JP JP	68912793 D1 68912793 T2 0331513 A2 2276956 A 2574452 B2		17-03-1994 23-06-1994 06-09-1989 13-11-1990 22-01-1997
US 6630062	B1	07-10-2003		NONE		
DE 10256476	A	17-07-2003	JP DE US	2003232769 A 10256476 A1 2004007462 A1		22-08-2003 17-07-2003 15-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/DE 03/03799

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 GO1N27/407

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 GO1N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 215 488 A (DELPHI TECH INC) 19. Juni 2002 (2002-06-19)	1, 2, 4
A	Absätze '0007!, '0008!, '0013!, '0014!, '0030!-'0034!, '0039!-'0042!	3, 5-10
X	US 5 271 821 A (OGASAWARA TAKAYUKI ET AL) 21. Dezember 1993 (1993-12-21)	1-4
A	Spalte 2, Zeile 33 - Zeile 41 Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 3 Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 5 Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 35 Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 16 Spalte 8, Zeile 66 - Spalte 9, Zeile 11 Abbildung 3	5-10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
23. März 2004	31/03/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Stussi, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
T/DE 03/03799

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US 6 630 062 B1 (ANDERSON CONRAD HARRY ET AL) 7. Oktober 2003 (2003-10-07) Spalte 3, Zeile 20 – Zeile 60 Spalte 4, Zeile 19 – Zeile 61 ----	1-4
P, X	DE 102 56 476 A (DENSO CORP) 17. Juli 2003 (2003-07-17) Absätze '0004!, '0019!, '0022!, '0039!, '0055!, '0087!, '0096!, '0104!–'0114!, '0131!–'0134! -----	1, 2, 4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat... Aktenzeichen

PT/DE 03/03799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1215488	A	19-06-2002	US EP	2002104765 A1 1215488 A2		08-08-2002 19-06-2002
US 5271821	A	21-12-1993	DE DE EP JP JP	68912793 D1 68912793 T2 0331513 A2 2276956 A 2574452 B2		17-03-1994 23-06-1994 06-09-1989 13-11-1990 22-01-1997
US 6630062	B1	07-10-2003		KEINE		
DE 10256476	A	17-07-2003	JP DE US	2003232769 A 10256476 A1 2004007462 A1		22-08-2003 17-07-2003 15-01-2004